

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04888

研究課題名(和文)有機鉄錯体を助触媒とした貴金属フリー光触媒系の開発

研究課題名(英文)Development of noble metal-free photocatalyst system using iron-based organometallic complex as co-catalyst

研究代表者

渡邊 源規(Watanabe, Motonori)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：60700276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では色素-無機酸化物-鉄錯体助触媒を組みあわせ、色素を用いた可視光応答型「ハイブリッド光触媒」を開発した。(1)担持色素のモデル化合物による色素増感型光触媒の開発(2)鉄錯体配位子の開発を独立して行い、最適化を行った。これらの結果をもとに(3)色素-光触媒-鉄水素生産サイトの組み合わせによる光触媒水素生産を検討したところ、色素-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-有機鉄錯体を用いた反応系で可視光照射したところ、水素生成活性は低いものの、可視光照射下で水素の生成を確認した。以上より、本研究で課題とした有機色素-光触媒-鉄錯体ハイブリッド系光触媒を構築し、光照射下で水分解水素生産を達成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒は水素生成サイトとして希少な白金を助触媒として用いており、これは光触媒の大量供給にはふさわしいとはいえない。白金以外の助触媒研究も酸化イリジウムや酸化ルテニウムを用いた貴金属系が主体で、非貴金属系助触媒の研究は極めて少ない。白金は地表に0.5μ%しか存在しないが、鉄は地表に4.7%存在し、価格も100万分の1で安価な元素であり、従来の白金に変わり安価で安定的に供給可能な助触媒として期待できる。そこで本研究では水素製造能を有することが知られている、鉄ヒドロゲナーゼの鉄模倣触媒に注目した。本研究により安価な光触媒系の開発が可能となる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed a visible light responsive "hybrid photocatalyst" using dyes by combining dyes-inorganic oxides-iron complex promoters. (1) Development of dye-sensitized photocatalyst using model compound of supported dye (2) Development of iron complex ligand was independently performed and optimized. Based on these results, we investigated (3) photocatalytic hydrogen production by the combination of dye-photocatalyst-iron cocatalyst hydrogen production. Although the activity was low, generation of hydrogen was confirmed under visible light irradiation. From the above, we constructed an organic dye-photocatalyst-iron complex hybrid photocatalyst, which was the subject of this research, and were able to achieve water-splitting hydrogen production under light irradiation.

研究分野：有機-無機複合材料化学

キーワード：光触媒 水素 鉄錯体 ヒドロゲナーゼ 可視光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究の学術的背景水素は石油資源に変わる次世代エネルギー源として注目され、その製造手法として光触媒を用いた水分解水素製造法があり、効率的な反応系の構築や新規光触媒の熾烈な開発競争が展開されている。太陽光を用いる手法として、色素増感型の有機太陽電池と同様の電荷輸送メカニズムを用いた「色素・無機光触媒・白金助触媒」ハイブリッド光触媒による、水分解水素製造法が国内外で研究されている。光励起によって有機色素から生じる電荷(電子)が無機光触媒へ受け渡され、効率的な電荷分離が生じる。このようにして生じた電子は最終的に白金助触媒に到達することができる。電子を受け取った助触媒は、水溶液中でプロトンと反応し、水素を製造する( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )。これまでにこのような系では、色素・無機光触媒の組み合わせが主に注目・研究されてきた。色素はルテニウム等の貴金属有機錯体を用いられ、これは有機金属色素を白金助触媒担持型酸化チタンに化学的に固定することで、色素 酸化チタン 白金への可視光応答型の効率的な電荷の受け渡しができ水素製造を可能としたものである。一方で成果報告者は、非貴金属系色素増感太陽電池の研究を行ってきた。この知見をもとに(1)貴金属を用いない色素に適切な電荷分離部位を修飾すると、本系でも色素 光触媒間で同様に効率的な電荷の受け渡しができることを見出した。(2)さらに申請者は、アルキル鎖等で疎水性化した非貴金属系の色素を用い、酸化チタンや、タンタル酸カリウム等の非貴金属無機触媒との組み合わせにより、[助触媒として白金を用いているものの]、水溶液中で水素製造が可能であることを明らかにしており、貴金属フリーな色素・無機酸化物による光触媒系を構築してきている。これまでの研究では水素生成サイトとして希少な白金を助触媒として用いており、これは光触媒の大量供給にはふさわしいとはいえない。白金以外の助触媒研究も酸化イリジウムや酸化ルテニウムを用いた貴金属系が主体で、非貴金属系助触媒の研究は極めて少ない。白金は地表に0.5 μ%しか存在しないが、鉄は地表に4.7%存在し、価格も100万分の1で安価な元素であり、従来の白金に変わり安価で安定的に供給可能な助触媒として期待できる。そこで本研究では水素製造能を有することが知られている、鉄ヒドロゲナーゼの鉄模倣触媒に注目した。鉄模倣触媒は電極や色素等から得た電子を用いて水素製造が可能であることが知られている。無機酸化物の水酸基にアンカー部位として色素のカルボキシ基等を化学的に結合・固定すると二者間で効果的な電荷移動が生じる。本申請の予備実験としてカルボキシ基を持つモデル鉄錯体(図2)を合成し、酸化物として酸化チタンと反応すると、鉄錯体の定量的な化学吸着が確認できた。酸化チタンの価電子帯(-0.5 V vs NHE)はモデル鉄錯体(-0.9 V vs NHE)より深く、酸化チタン 鉄錯体への電子注入はできないが、無機酸化物の代わりに色素(-1.2 V vs NHE)とモデル鉄錯体を水中で分散させ犠牲剤存在下で可視光を照射すると、水素の発生が確認できた。上記の結果は新規鉄錯体を開発し、その鉄錯体より準位の高い酸化チタンやチタン酸ストロンチウムなど色素増感型太陽電池に用いた報告例がある無機酸化物と、無機酸化物より高い準位の色素を組み合わせれば、新規非貴金属系の光触媒が構築可能なことを強く支持している。

### 2. 研究の目的

テーマ1:新規有機鉄錯体助触媒を開発し、その物性を明らかにする無機酸化物に固定するアンカー部位(化学吸着)を変更した鉄錯体を合成し最適化を行う。次に鉄錯体の構造に理論計算をもとに電子吸引力置換基等を修飾し、様々な無機酸化物からの電子注入を行うため、無機酸化物に対するエネルギー準位を変化させる(-0.9 ~ -0.4 V vs NHE)。構造修飾の効果はX線結晶構造解析や電気化学測定、赤外分光法で構造と物性を明らかにする。

テーマ2:無機酸化物と鉄錯体助触媒を組み合わせ、光触媒のモデルを作る新規鉄錯体のエネルギー準位はテーマ1で明らかとなる。適切な無機酸化物を組み合わせ電子を無機酸化物から鉄助触媒へ注入できる系を探索する。触媒系のエネルギー準位は光電気化学測定で調べる。また、アンカー部位や修飾効果による触媒への結合状態の違いや、エネルギー準位の変化を分光法で調べ、鉄錯体を組み合わせた光分解水素製造のモデルを作る。

テーマ3:色素-無機酸化物-鉄錯体助触媒を組みあわせ、色素を用いた可視光応答型「ハイブリッド光触媒」を開発し、反応メカニズムと性能の関係を明らかにする無機酸化物-鉄錯体助触媒系にメタルフリー色素を組み込むことにより、色素に対応した可視光を用いた光触媒の開発を行う。

### 3. 研究の方法

(1) 鉄錯体の合成:アンカー部位と配位子を変更した鉄錯体の合成は化学合成により行う。配位子の変更はエネルギー準位と電荷授受の寿命が変化するのでその比較に有効である。鉄錯体のエネルギー準位は電気化学測定(研究室)で同定する。鉄錯体合成はアンカー部位と配位子の変更を適宜行ってゆく。

(2) 鉄錯体担持光触媒の合成:鉄錯体はモデル分子より理論計算をしており-0.9 ~ -0.4 V vs NHE 準位のものを開発するので、無機酸化物 鉄錯体への光誘起電子移動を行うために無機酸化物の伝導帯はそれより高いもの(例 SrTiO<sub>3</sub>: -1.4 vs NHE, pH=7)を選択し、組み合わせをスクリーニングする。光触媒への鉄触媒の担持と担持量の確認はを行う。鉄助触媒担持光触媒

を電極に塗布し、光照射すると無機酸化物から鉄助触媒へ電子注入され還元反応が起こり、その時の同定が光電流で可能である。有機材料塗布型の光電極基板の評価法を確立済みなので、本手法を用いる。反応性・安定性の高い系ほど高い光電流が減衰なく発生するので、触媒系の組み合わせを評価・最適化する。

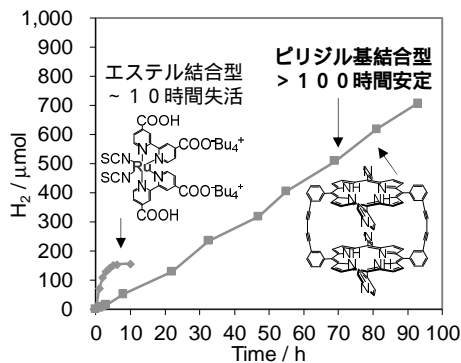
(3) ハイブリッド光触媒を作製し、可視光応答型の光触媒の構築と、実際に水素発生と同定・分光測定・理論計算によるメカニズムの解明を行う。光分解による水素製造評価は熱伝導型ガスクロマトグラフで行う。色素励起による可視光応答により吸収スペクトルに依存した水素量が発生するので、横軸に吸収波長、縦軸に水素製造量をプロットした外部量子効率を作成し解析する。

#### 4. 研究成果

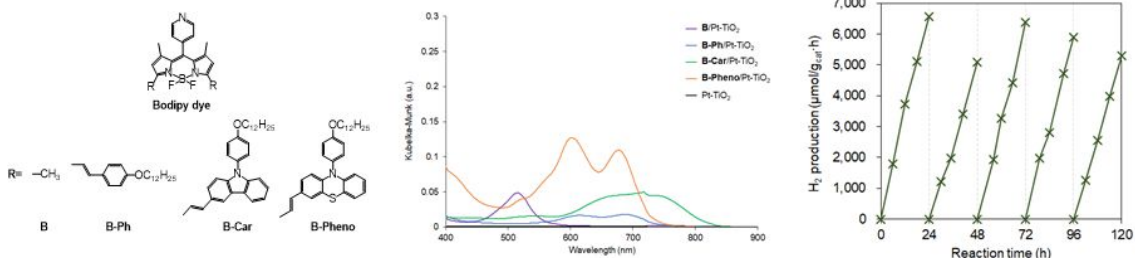
##### (1) 担持色素のモデル化合物による色素増感型光触媒の開発

従来、無機酸化物表面への色素の固定手法として、無機酸化物の水酸基と、色素のカルボン酸基やリン酸基との間で形成されるエステル型の共有結合を用いてきた。これは有機色素を白金助触媒担持光触媒に化学的に固定すると、色素光触媒への可視光応答型の効率的な電荷の受け渡しが生じ、水素生産ができるためである。しかしながら、色素の担持部分がエステル型の共有結合の為、光分解は水中で行うがゆえに反応中に加水分解反応により色素が触媒表面から脱離し、反応が失活してしまうことが触媒の耐久性を向上させる点で大きな課題となっていた。

光触媒として無機酸化物を用いる場合、酸化物表面上にはルイス酸・ブレンステッド酸点が存在する。ピリジンなどの塩基性のアンカー部位は、上記酸点に対し配位結合か水素結合で固定され、エステル型結合とは異なり加水分解による脱離を受けないピリジンをアンカー部位とした色素を用いて作製した光触媒系を作製した。右図に示す通り、従来のエステル型色素は反応開始後10時間程度で触媒活性が完全に失活した。これに比べ、九大の谷文都准教授との共同研究で用いたポルフィリン型色素は100時間程度でも活性は失活することなく維持され、高い触媒活性を維持した。赤外分光法の結果、ピリジル基の酸化チタンへの配位による相互作用により、色素が色素-光触媒間で固定されることが分かった。また、可視光領域での、より長波長領域での光利用を目指し、ピリジル基担持-BODIPY型色素を用いたところ、800nmまでの光が利用可能な色素増感型光触媒を開発した。



ピリジル基結合型光触媒の研究結果



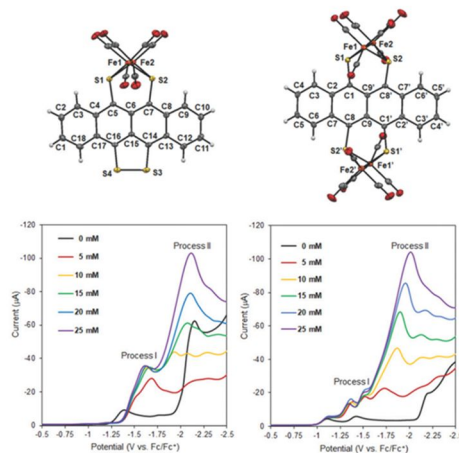
ピリジル基担持-BODIPY型光触媒の研究結果:(左)色素の構造(中)色素担持酸化チタン光触媒の拡散反射スペクトル(右)繰返耐久性試験結果

結果を上図に示す。開発したエステル加水分解など、水中で生じる分解機構によらない光触媒系が構築できた。これら色素は>420nmの可視光を用いた24時間ごとの繰返試験・水素生産実験でも活性は失活せず、高い光安定性を示した。このように、アンカー部位としてピリジル基を用いると安定に有機材料を光触媒に担持可能であることを明らかにした。

##### (2) 鉄錯体配位子の開発

有機鉄錯体の配位子として、芳香族化合物としてアセン化合物類の配位子を用い、可視光を応答型の有機鉄錯体の開発研究が進んでいる。新規有機配位子の検討として、これまで報告のなかったテトラセン骨格を有する有機鉄錯体を開発した。配位子に対する鉄カルボニル錯体の量を調整し反応することで、モノ-およびビス-[FeFe]配位錯体を合成した。この構造はNMR、IR、吸収分光法、サイクリックボルタンメトリー、DFT計算分析によって分析した。また、これら錯体は良好な結晶を作成できたので、結晶構造によりその構造を同定した。吸収スペクトルは850nmまで吸収可能な錯体であったものの、その構造は特徴的なアセンのHOMO-LUMO遷移構造を有していた。DFT電子密度マップでは、HOMOとLUMOはテ

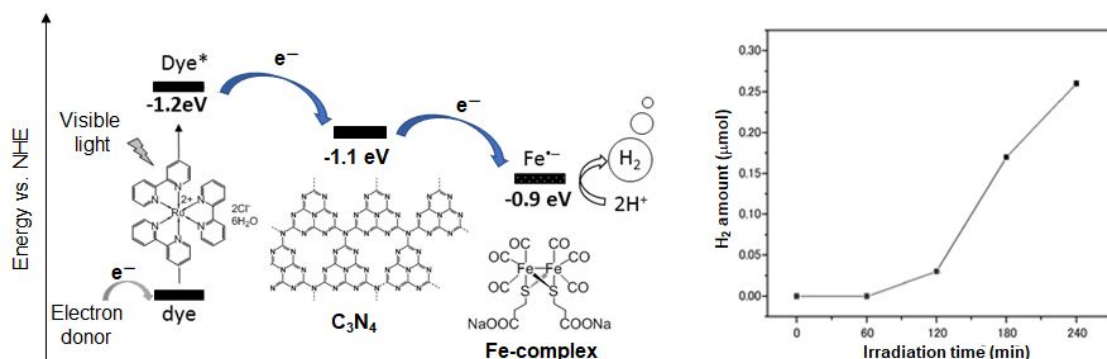
トラセンユニットにあり、これらの錯体が主にアセンの特性を保持していることを支持している。この錯体を用いて光触媒反応を行ったところ、残念ながら光触媒による水素生産は確認できなかった。これは前述のHOMOとLUMOはテトラセンユニットにあることから、光励起により電子が鉄錯体部分へ移動が困難なため、触媒活性が低いことを意味している。[FeFe]配位錯体触媒として活性を調べるため、弱酸 $\text{Et}_3\text{NHF}_4$ を[FeFe]配位錯体のジクロロメタン溶液に添加し、電気化学的に電子を[FeFe]配位錯体に与えたところ、鉄錯体の還元電位は酸の濃度に比例してより正の値にシフトした(右図)。酸濃度が増加するにつれて、還元波の電流も増加し、触媒プロトン還元反応の発生を示した。最終的に電気化学的にこれら錯体のバルク電解反応により触媒回転数を求めたところ、モノ[FeFe]配位錯体で65.8回転、ビス[FeFe]配位錯体で52.8回転を示した。これらの結果は、配位子の電子構造を調整することが配位子から鉄錯体部分への効率的な電子移動を行うために重要であることを意味している。また、本研究の関連として、アセン類の新規開発手法も開発、報告した。



(上) [FeFe]配位錯体の構造  
(下) バルク電解反応結果

### (3) 色素-光触媒-鉄水素生産サイトの組み合わせによる光触媒水素生産

(1)(2)において光触媒へのアンカー部位の構築と、鉄錯体の分子設計の構築を行った。種々光触媒の検討と有機鉄触媒の検討の結果、光電流により光触媒-有機鉄触媒間は担持型構造が効率的に電荷を伝達可能であることが分かった。また、有機色素-光触媒間は担持型よりも空間を介した電荷移動を行うほうが効率的に電荷が伝達可能であることがわかった。これは、色素-光触媒間での電荷再結合が速いためと考えられた。



有機色素-光触媒-鉄錯体ハイブリッド系による光分解水素生産の結果

上図に示すようにルテニウム錯体- $\text{C}_3\text{N}_4$ -有機鉄錯体を用いた反応系で可視光照射したところ、水素生成活性は低いものの、可視光照射下で水素の生成を確認した。また、共同研究によりこれら光触媒と[FeFe]ヒドロゲナーゼ酵素を用いたところ、光照射下水素の生成が確認された、この結果は光触媒から鉄サイトを用いた水素生産サイトへ電子が輸送可能で、光触媒による水分解が可能であることを意味している。以上より、本研究で課題とした有機色素-光触媒-鉄錯体ハイブリッド系光触媒を構築し、光照射下で水分解水素生産を達成できた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Motonori Watanabe, Takaaki Miyazaki, Toshinori Matsushima, Junko Matsuda, Ching-Ting Chein, Masahiko Shibahara, Chihaya Adachi, Shih-Sheng Sun, Tahsin J. Chow, Tatsumi Ishihara	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis and physical properties of brominated hexacene and hole-transfer properties of thin-film transistors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 13259-13265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7RA13632C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Motonori Watanabe, Songmei Sun, Tatsumi Ishihara, Takuya Kamimura, Masato Nishimura, Fumito Tani	4. 巻 1
2. 論文標題 Visible Light-Driven Dye-Sensitized Photocatalytic Hydrogen Production by Porphyrin and its Cyclic Dimer and Trimer: Effect of Multi-Pyridyl-Anchoring Groups on Photocatalytic Activity and Stability	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6072-6081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b01113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Motonori	4. 巻 18
2. 論文標題 Dye-sensitized photocatalyst for effective water splitting catalyst	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 705 ~ 723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1375376">https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1375376</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Motonori, Honda Yuki, Hagiwara Hidehisa, Ishihara Tatsumi	4. 巻 33
2. 論文標題 [FeFe]-Hydrogenase and its organic molecule mimics. Artificial and bioengineering application for hydrogen production	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 1 ~ 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.09.001">https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.09.001</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Motonori, Goto Kenta, Miyazaki Takaaki, Shibahara Masahiko, Chang Yuan Jay, Chow Tahsin J., Ishihara Tatsumi	4. 巻 43
2. 論文標題 Electrocatalytic hydrogen production using [FeFe]-hydrogenase mimics based on tetracene derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 13810 ~ 13815
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9nj02790d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shen Xiao-Feng, Watanabe Motonori, Takagaki Atsushi, Song Jun Tae, Ishihara Tatsumi	4. 巻 10
2. 論文標題 Pyridyl-Anchored Type BODIPY Sensitizer-TiO <sub>2</sub> Photocatalyst for Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 535 ~ 535
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.3390/catal10050535">https://doi.org/10.3390/catal10050535</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計9件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Design of organic-inorganic composite photocatalyst for visible light driven water splitting hydrogen production
3. 学会等名 European Materials Research Society Spring Meeting 2018, The Convention Centre of Strasbourg (France) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Modification of Organic Molecule Structure for Photocatalytic Hydrogen Production in Water Medium
3. 学会等名 10th Asian Photochemistry Conference (Taiwan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motonori Watanabe, Hidehisa Hagiwara, Tatsumi Ishihara,
2. 発表標題 Photocatalytic water decomposition using soluble acene-inorganic composite catalyst
3. 学会等名 Structural Organic Chemistry Mini Symposium. The University of Shiga Prefecture (Japan)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Modification of organic molecule structure for opt-electronic devices in photocatalytic hydrogen production in water medium
3. 学会等名 European Materials Research Society Spring Meeting 2018, The Convention Centre of Strasbourg (France) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Modification of organic molecule structure for opt-electronic devices in photocatalytic hydrogen production in water medium
3. 学会等名 The 10th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Organic-inorganic composite photocatalysts for hydrogen production
3. 学会等名 2017 INTERNATIONAL SYMPOSIUM FOR ADVANCED MATERIALS RESEARCH (ISAMR 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 SIRIWAN, Jidapa・WATANABE, Motonori・ISHIHARA, Tatsumi
2. 発表標題 Dye-modified layered C3N4 photocatalyst for H2 evolution by water splitting
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Motonori Watanabe, Anchor group effect for stable dye-sensitized hydrogen production in water medium
3. 学会等名 The 12th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Stable dye-sensitized photocatalytic hydrogen production in water medium
3. 学会等名 The 18th Asian Chemical Congress (18th ACC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Motonori Watanabe homepage  
<http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~mwata/>



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----